

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑪ DE 3632433 A1

②1 Aktenzeichen: P 36 32 433.7
②2 Anmeldetag: 24. 9. 86
②3 Offenlegungstag: 9. 4. 87

⑤1 Int. Cl. 4:
C07 C 69/716
C 07 C 69/738
C 07 C 121/75
C 07 D 213/26
C 07 D 213/61
C 07 D 213/64
A 01 N 37/42
A 01 N 43/40
A 01 N 47/02

Behördeneigentum

DE 3632433 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
01.10.85 HU 3798/85 27.06.86 HU 3798/85

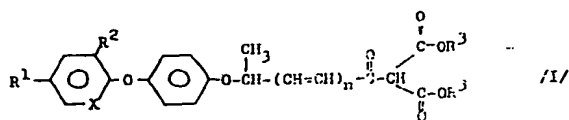
⑦1 Anmelder:
Budapesti Vegyiművek; MTA Központi Kémiai
Kutató Intézet, Budapest, HU

⑦4 Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fücksle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von
Fischern, B., Dipl.-Ing., PAT.-ANW.; Nette, A.,
RECHTSANW., 8000 München

⑦2 Erfinder:
Kömives, Tamás, Dipl.-Ing. Dr.; Dutka, Ferenc, Dr.,
Budapest, HU; Barta, István, Dipl.-Ing. Dr., Paty, HU;
Jablonkai, István, Dipl.-Ing. Dr.; Hulesch, Agnes;
Bihari, Ferenc, Dr., Budapest, HU; Eifert, Gyula,
Dipl.-Ing., Dunaharaszti, HU; Bohus, Péter, Dipl.-Ing.
Dr.; Tromfos, Katalin; Mészáros, geb. Szekrényesi,
Agnes, Dipl.-Ing.; Küronya, István, Dipl.-Ing.,
Budapest, HU

⑥4 Herbizide Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivate

Die Erfindung betrifft neue Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester der allgemeinen Formel I



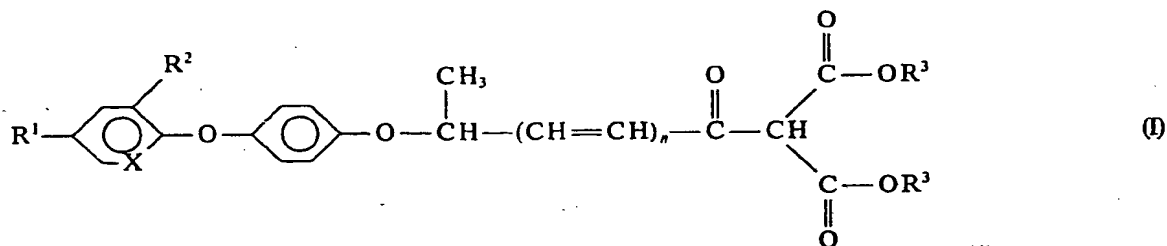
deutet, P für Halogen steht und falls Q Halogen bedeutet, P für Hydroxy oder Alkalimetalloxy steht.
Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I besitzen wertvolle herbizide Eigenschaften.

worin R¹ Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Wasserstoff bedeutet;
R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;
R³ C₁₋₄ Alkyl darstellt;
X-N- oder -CH- ist und
n für 0 oder 1 steht,
ein Verfahren zur Herstellung derselben und diese Verbindungen enthaltende herbizide Mittel.
Die Verbindungen der allgemeinen Formel I können so hergestellt werden, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel II mit einem Metallderivat eines Malonats der allgemeinen Formel III oder in Gegenwart einer Metallverbindung mit einem Malonat der allgemeinen Formel III umsetzt; oder eine Verbindung der allgemeinen Formel IV mit einer Verbindung der allgemeinen Formel V zur Reaktion bringt; oder eine Verbindung der allgemeinen Formel VI mit einer Verbindung der allgemeinen Formel VII umsetzt, in welchen Formeln R¹, R², R³, X und n die obige Bedeutung haben; Z für Halogen steht und falls Q Hydroxy oder Alkalimetalloxy be-

DE 3632433 A1

Patentansprüche

1. Aryloxy-phenoxy-malonsäureester der allgemeinen Formel I



worin R¹ Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Wasserstoff bedeutet;
R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

R³C₁₋₄ Alkyl darstellt;

X — N = oder — CH = ist und

n für 0 oder 1 steht/.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ und R² Chlor; R³ Äthyl; X — CH = und n 0 bedeuten.

3. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R¹ Trifluormethyl; R² Wasserstoff; R³ Äthyl; X — N = und n 0 bedeuten.

4. Herbizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff in einer Menge von 0,01—95 Gew.% einen Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester der allgemeinen Formel I

/worin R¹ Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Wasserstoff bedeutet;

R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

R³C₁₋₄ Alkyl darstellt;

X — N = oder — CH = ist und

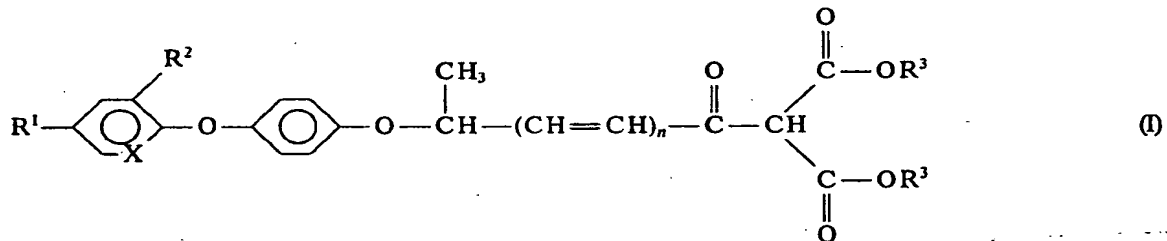
n für 0 oder 1 steht/

und geeignete inerte feste und/oder flüssige Träger — vorzugsweise Kieselerde, Kieselsäure und/oder Cyclohexanon — und gegebenenfalls andere Hilfsstoffe — vorteilhaft oberflächenaktive Mittel, wie äthoxyliertes Tributylphenol oder Alkylsulfonate — enthält.

5. Herbizides Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, worin R¹ und R² Chlor; R³ Äthyl; X — CH = und n 0 bedeuten.

6. Herbizides Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als Wirkstoff eine Verbindung der allgemeinen Formel I enthält, worin R¹ Trifluormethyl; R² Wasserstoff; R³ Äthyl, X — N = und n 0 bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I



/worin R¹ Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Wasserstoff bedeutet;

R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

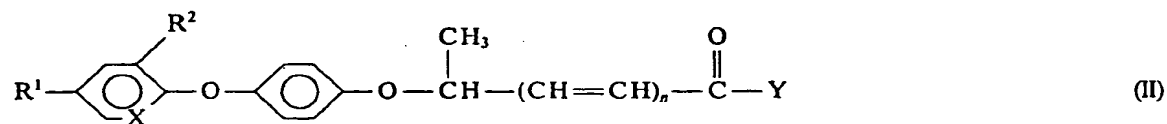
R³C₁₋₄ Alkyl darstellt;

X — N = oder — CH = ist und

n für 0 oder 1 steht/.

dadurch gekennzeichnet, daß man

a/ ein Aryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel II



/worin R¹, R², n und X die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Y für Halogen, Cyano oder C₁₋₆ Alkyl-carbonyloxy steht/ mit einem Metallderivat eines Malonates der allgemeinen Formel III



80



20



55



45



53



/worin R¹ Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Wasserstoff bedeutet;

R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

R³C₁₋₄ Alkyl darstellt;

X — N = oder — CH = ist und

n für 0 oder 1 steht,

dadurch gekennzeichnet, daß man ein Aryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel II /worin R¹, R², n und X die obige Bedeutung haben und Y für Halogen, Cyano, Äthylcarbonyloxy oder tert. Butylcarbonyloxy steht/ mit einem Metallderivat eines Malonats der allgemeinen Formel III umsetzt /worin R³ die obige Bedeutung hat/.

9. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln nach einem der Ansprüche 4—6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel I /worin R¹, R², R³, X und n die im Anspruch 4 angegebene Bedeutung haben/ in einer Menge von 0,01—95 Gew.% mit inerten, festen und/oder flüssigen Trägern oder Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls mit anderen Hilfsstoffen vermischt.

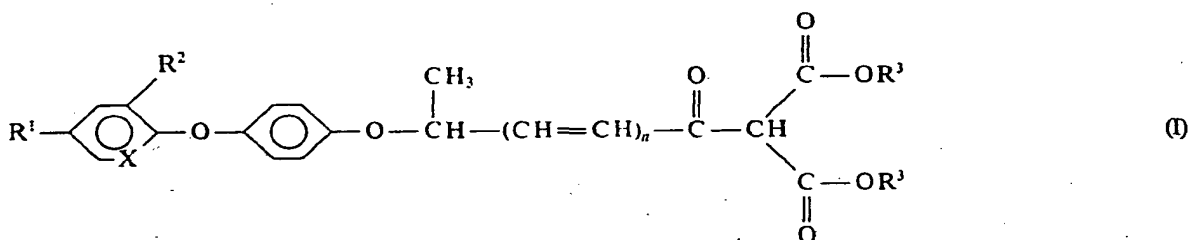
10. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man die zu schützenden Gegenstände — z. B. die Pflanzen, die Pflanzenteile oder den Boden — mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines eine solche Verbindung enthaltenden Mittels behandelt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivate, ein Verfahren zur Herstellung derselben, diese Verbindungen enthaltende herbizide Mittel und eine Methode zur Bekämpfung von Unkräutern unter Anwendung der obigen Mittel.

Es ist bekannt, daß bestimmte Phenoxy-phenoxy-carbonsäure-Derivate eine herbizide Wirkung haben. Solche Verbindungen werden in der ungarischen Patentschrift Nr. 1 78 245 und in der US Patentschrift Nr. 44 48 966 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind einerseits neue Aryloxy-phenoxy-acyl-malonsäureester-Derivate der allgemeinen Formel I



/worin R¹ Halogen, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Wasserstoff bedeutet;

R² für Wasserstoff, Halogen oder Methyl steht;

R³C₁₋₄ Alkyl darstellt;

X — N = oder — CH = ist und

n für 0 oder 1 steht/.

Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I unterscheiden von den bekannten Derivaten in der Struktur der zu der Carbonylgruppe gebundenen Gruppe.

Die erfindungsgemäßen neuen Verbindungen sind in ihrer herbiziden Wirksamkeit — insbesondere bei pre-emergenter Behandlung — den bekannten Derivaten ähnlicher Struktur klar überlegen. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel I können zur selektiven Bekämpfung von grasartigen Unkräutern in verschiedenen Kulturen — besonders in zweikeimblättrigen Pflanzenkulturen — erfolgreich Verwendung finden.

Es ist ein vorteilhafter Vertreter der Verbindungen der allgemeinen Formel I, in welchem R¹ und R² Chlor; R³ Äthyl, X — CH = und n 0 bedeuten.

Es ist ein weiterer vorteilhafter Vertreter der Verbindungen der allgemeinen Formel I, in welchem R¹ Trifluormethyl, R² Wasserstoff, R³ Äthyl, X — N = und n 0 bedeuten.

Unter dem Ausdruck "C₁₋₄ Alkyl" sind geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen mit 1—4 Kohlenstoffatomen zu verstehen /z. B. Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, usw./.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin herbizide Mittel, welche als Wirkstoff in einer Menge von 0,01—95 Gew.% eine Verbindung der allgemeinen Formel I /worin R¹, R², R³, X und n die obige Bedeutung haben/ und geeignete inerte feste und/oder flüssige Träger oder Verdünnungsmittel und gegebenenfalls Hilfsstoffe /z. B. oberflächenaktive Mittel, Schaumbekämpfungsmittel, Haftmittel, Gefrierschutzmittel, usw./ enthalten.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können in der Landwirtschaft und Pflanzenschutzwesen üblichen Formen fertiggestellt werden /z. B. Pulvermischungen, Sprühpulver, Granalien, Pasten, Emulsionen, Lösungen, Suspensionen, usw./.

Die herbiziden Mittel können übliche Träger und Hilfsstoffe enthalten. Als feste Träger können z. B. die folgenden Produkte eingesetzt werden: Mineralien oder synthetische Stoffe, wie Kaolin, Kieselerde, Talk, Attapulgit, Diatomenerde, Aluminiumoxyd, Kieselsäure und verschiedene Silikate. Als flüssige Verdünnungsmittel können z. B. die folgenden Flüssigkeiten Verwendung finden: Erdölfractionen mit verschiedenen Siedepunktintervallen /z. B. Gasöl, Kerosin/, Öle tierischen oder pflanzlichen Ursprungs; aromatische, aliphatische oder alicyclische Kohlenwasserstoffe /z. B. Benzol, Toluol, Xylol, Cyclohexan, Tetrahydronaphthalin/ und deren Derivate /z. B. Chlorbenzol, Tetrachlorkohlenstoff, alkylierte Naphthalinderivate,

Cyclohexanon, Butanol, usw./, stark polare Lösungsmittel /wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxyd, N-Methylpyrrolidon, Wasser, usw./.

Die oberflächenaktiven Mittel /z. B. Emulgierungs-, Dispergierungs-, Netz- oder Schaumbekämpfungsmittel, Antiaggregationsmittel, usw./ können ionische oder nicht-ionische Verbindungen sein. Als ionische oberflächenaktive Mittel können z. B. die folgenden Verbindungen verwendet werden: Salze von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren; Sulfonate von aliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffen; Sulfonate von Alkyl-, Aryl- oder Aralkylalkoholen; Sulfonate von Alkyl-, Aryl- oder Aralkylcarbonsäuren, -estern und -äthern; Sulfonate von Kondensationsprodukten von Phenolen, Krezolen oder Naphthalinderivaten; sulfatierte pflanzliche oder tierische Öle; Alkyl-, Aryl- oder Aralkylphosphatester; oder Sulfonate oder Phosphate von Polyglykoläthern von Äthylenoxyd und Fettalkoholen oder Alkylphenolen.

Als nicht-ionische oberflächenaktive Mittel können die folgenden Stoffe erwähnt werden: Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd und Fettalkoholen; Alkylarylpolyglykoläther; Äthylenoxyd und/oder Propylenoxyd Blockpolymere und Derivate davon; Alkylzellulose.

Als Schaumbekämpfungsmittel können z. B. Kondensationsprodukte von Äthylenoxyd/Propylenoxyd mit einem niedrigen Molekulargewicht; aliphatische Alkohole; spezielle Silikonöle oder Fettsäureanide eingesetzt werden.

Als Haftmittel bzw. Verdickungsmittel eignen sich in erster Reihe die Erdalkalimetallseifen; Sulfobernsteinsäureestersalze und die natürlichen oder synthetischen wasserlöslichen oder im Wasser schnellbaren makromolekularen Stoffe.

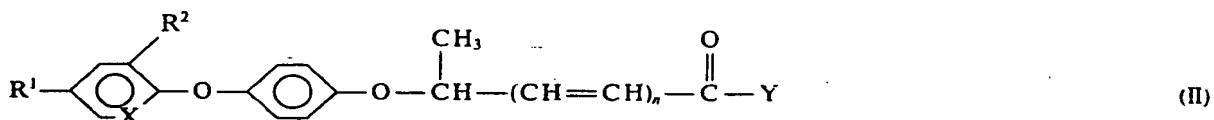
Als Gefrierschutzmittel können zweckmäßig Äthylenglykol, Propylenglykol oder Glycerin dienen.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem man eine Verbindung der allgemeinen Formel I mit geeigneten inerten festen und/oder flüssigen Trägern oder Verdünnungsmitteln und gegebenenfalls mit Hilfsstoffen vermischt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin eine Methode zur Bekämpfung von Unkräutern, indem man die zu schützenden Gegenstände — z. B. die Pflanzen, die Pflanzenteile oder den Boden — mit einer wirksamen Menge einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder eines eine solche Verbindung enthaltenden Mittels behandelt.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel I /worin R^1 , R^2 , R^3 , X und n die obige Bedeutung haben/, indem man

a/ ein Aryloxy-phenoxy-carbonsäure-Derivat der allgemeinen Formel II



/worin R^1 , R^2 , n und X die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben und Y für Halogen, Cyano oder C_{1-6} Alkyl-carboxyloxy steht/ mit einem Metallderivat eines Malonates der allgemeinen Formel III

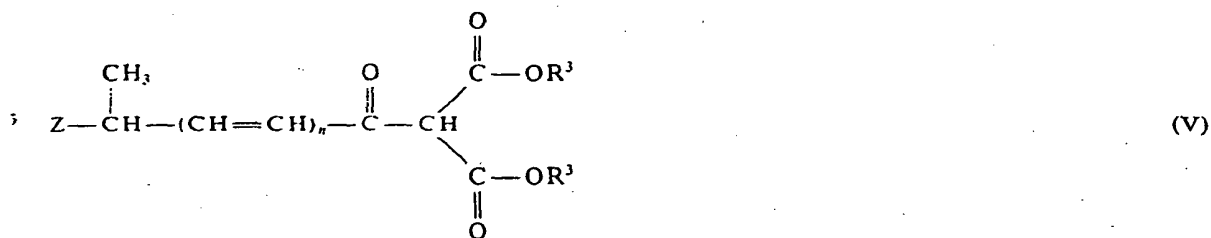


/worin R^3 die obige Bedeutung hat/ oder in Gegenwart einer Metallverbindung mit einem Malonat der allgemeinen Formel III umsetzt; oder

b/ ein Aryloxyphenol der allgemeinen Formel IV



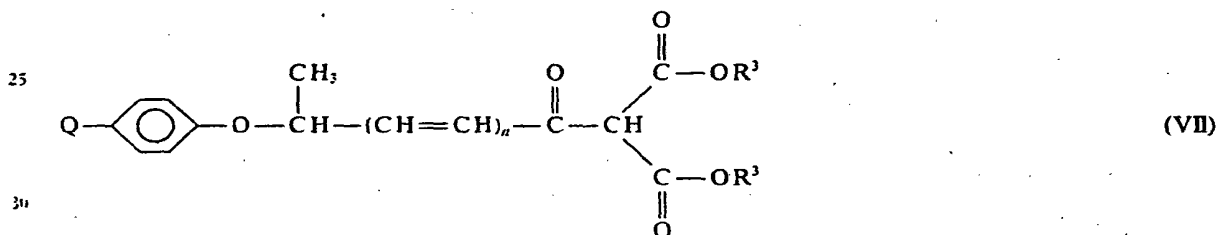
/worin R^1 , R^2 und X die obige Bedeutung haben/ oder ein Alkalimetallsalz davon mit einer Halogenverbindung der allgemeinen Formel V



umsetzt /worin n und R^3 die obige Bedeutung haben und Z für Halogen steht/; oder
c/ eine Arylverbindung der allgemeinen Formel VI



mit einem Aryloxy-Derivat der allgemeinen Formel VII



umsetzt /worin R^1 , R^2 , R^3 , n und X die obige Bedeutung haben; und falls Q Hydroxy oder Alkalimetalloxy bedeutet, P für Halogen steht oder falls Q Halogen bedeutet, P für Hydroxy oder Alkalimetalloxy steht/.

Nach der Verfahrensvariante a/ des erfindungsgemäßen Verfahrens können vorzugsweise die Natrium-, Kalium- oder Magnesium-Derivate der Malonate der allgemeinen Formel III verwendet werden. Verwendet man eine freie Verbindung der allgemeinen Formel III, wird die Umsetzung vorzugsweise in Gegenwart von Magnesiumverbindungen — insbesondere Magnesiumchlorid — als Metallverbindung durchgeführt. Die Umsetzung kann zweckmässig in einem inerten Lösungsmittel verwirklicht werden. Als inerte Lösungsmittel kommen Kohlenwasserstoffe /z. B. Benzol, Toluol, Xylol/, Äther /z. B. Diäthyläther, 1,2-Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran oder Dioxan/, Amide /z. B. Dimethylformamid, Hexamethylphosphorsäuretriamid/, Ketone /z. B. Aceton oder Diäthyl-keton/, Nitrile /z. B. Acetonitril/ usw. in Betracht.

Die Malonester der allgemeinen Formel III werden in Form ihrer Metallsalze mit den Verbindungen der allgemeinen Formel II umgesetzt. Die Malonestermetallsalze können aus den Verbindungen der allgemeinen Formel III durch Umsetzung mit Alkalimetall- oder Erdalkalimetallverbindungen /oder metallorganischen Verbindungen/ vorher hergestellt werden. Man kann jedoch auch so verfahren, daß man die Verbindungen der allgemeinen Formeln II und III in Gegenwart von Metallverbindungen — vorteilhaft Magnesiumchlorid — umsetzt, wobei die Metallsalze der Verbindungen der allgemeinen Formel III im Reaktionsgemisch in situ gebildet werden.

Die Reaktion wird bei einer Temperatur zwischen -10°C und $+180^\circ\text{C}$ — vorzugsweise bei $30-100^\circ\text{C}$ — durchgeführt. Die erhaltenen Produkte können — gegebenenfalls nach Entfernung der gebildeten Nebenprodukte — nach bekannten Methoden isoliert werden.

Die Malonester der allgemeinen Formel III, die Metallsalze davon und die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel II sind teilweise bekannt. Solche Verbindungen werden in den US Patentschrift Nr. 42 63 040 und 42 27 009 und in den Publikationen Org. Synth. Coll. Vol. IV., 285 und J. Org. chem. 50, 2622 /1985/ beschrieben. Die neuen Verbindungen der allgemeinen Formel II können in analoger Weise zu den in den zitierten Literaturstellen offenbarten Verfahren hergestellt werden.

Nach den Verfahrensvarianten b/ und c/ werden die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formeln IV und V, bzw. VI. und VII zweckmäßig in Gegenwart eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels umgesetzt. Als Reaktionsmedium können die bei der Verfahrensvariante a/ aufgezählten Lösungsmittel dienen. Die Reaktion kann vorteilhaft in Gegenwart eines Säurebindemittels durchgeführt werden. Zu diesem Zweck eignen sich Alkalimetallhydroxyde, -carbonate, -äthylate oder tert. butylate /z. B. Natrium- oder Kaliumhydroxyd, -carbonat, -äthylat, oder tert. butylat/ oder organische Basen /wie Triäthylamin usw./.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind den nachstehenden Beispielen zu entnehmen, ohne den Schutzzumfang auf die Beispiele einzuschränken.

Beispiel 1

Herstellung des 2-/4'-(2'',4''-Dichlor-phenoxy)-phenoxy/-propionyl-malonsäurediäthylesters

a/ Eine 50 %-ige ätherische Lösung von 35 g 2-/4'-(2'',4''-Dichlor-phenoxy)-phenoxy/-propionylchlorid wird unter Rühren einem Gemisch von aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Diäthyläthoxymagnesiummalonat und 50 ml Äther tropfenweis zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe des Säurechlorids wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang gerührt, auf Raumtemperatur gegossen und nacheinander mit je 100 ml 5%-iger Schwefelsäure, einer 6%-igen Natriumdicaarboñatlösung und Wasser gewaschen. Die ätherische Phase wird eingedampft, der überschüssige Malonester abdestilliert und der Rückstand in 100 ml Benzol aufgenommen wird. Das Gemisch wird auf einer 20 g Silikagel enthaltenden Säule chromatographiert und mit 50 ml Benzol eluiert. Die vereinigten Eluate werden eingedampft. Es werden in Form eines sich langsam verfestigenden Öls 35 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 75%, Fp.: 46—50°C.

b/ In einen mit Rührer und Tropftrichter versehenen 500 ml Kolben werden 9,52 g wasserfreies Magnesiumchlorid und 100 ml wasserfreies Acetonitril eingewogen. Dem heterogenen Gemisch werden 16,0 g Diäthylmalonat zugegeben, worauf der Kolben in ein Eisbad gestellt wird und 28 ml Triäthylamin zugegeben werden. Der Lösung werden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 15 Min. 35 g 2-/4'-(2'',4''-Dichlor-phenoxy)-phenoxy/-propionylchlorid tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird bei 0°C eine Stunde lang und bei Raumtemperatur 12 Stunden lang gerührt, auf 0°C gekühlt und 60 ml einer 5 m Salzsäurelösung werden zugegeben. Die entstandene Lösung wird dreimal mit je 100 ml Äther extrahiert und die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels und der Diäthylmalonat Spuren wird ein sich langsam verfestigendes schwach gelbes Öl erhalten. Die Ausbeute der im Titel genannten Verbindung beträgt 41,8 g /89%, Fp.: 46—50°C.

c/ 25,5 g 4-/2',4'-Dichlor-phenoxy/-phenol und 25,1 g 2-Chlor-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst und das Reaktionsgemisch wird nach Zugabe von 13,8 g Kaliumcarbonat bei 60°C 48 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Das erhaltene Produkt wird in 100 ml Benzol gelöst und mit je 100 ml einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung und Wasser gewaschen. Nach Einengen der Benzolschicht werden 32 g der im Titel genannten Verbindung erhalten. Ausbeute 68%.

d/ 27,7 g Natrium-4-/2',4'-Dichlor-phenoxy/-phenolat und 25,1 g 2-Chlor-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst und das Reaktionsgemisch wird bei 60°C 48 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in 100 ml Benzol gelöst und mit 100 ml einer gesättigten Natriumcarbonatlösung und 100 ml Wasser gewaschen und eingeeengt. Es werden 30 g, der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 61%.

Beispiel 2

Herstellung des 2-/4'-(4''-Trifluor-methyl)-phenoxy/-propionyl-malonsäuredimethylesters

Eine 50%-ige ätherische Lösung von 39 g 2-/4'-(4''-Trifluormethyl-phenoxy)-phenoxy/-propionylbromid wird unter Führen einem Gemisch von aus 14,5 g Dimethylmalonat hergestelltem Dimethyläthoxymagnesiummalonat und 50 ml Äther gegeben. Nach Beendigung der Zugabe des Säurebromids wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden in Form eines gelben, viskosen, sich unter Stehen verfestigenden Öls 37 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 84%, Fp.: 40—44°C.

Beispiel 3

Herstellung des 2-/4'-(4''-Cyano-phenoxy)-phenoxy/-propionyl-malonsäurediäthylesters

a/ Ein Gemisch von 30 g 2-/4'-(4''-Cyano-phenoxy)-phenoxy/-propionylchlorid und 30 ml Äther wird unter Rühren einer 35%-igen ätherischen Lösung von aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Magnesiumdiäthylmalonat zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe des Säurechlorids wird das Reaktionsgemisch eine Stunde lang zum Sieden erhitzt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden in Form eines viskosen, sich unter Stehen verfestigenden Öls 30 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 72%, Fp.: 42—46°C.

b/ 11,9 g Cyanophenol und 32,6 g 2-/4'-Fluor-phenoxy/-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylsulfoxid gelöst und das Gemisch wird in Gegenwart von 13,8 g Kaliumcarbonat bei 60°C 6 Stunden lang gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat eingedampft. Es werden 36 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 86%.

Beispiel 4

Herstellung des 2-/4'-(5''-Trifluormethyl-2''-pyridyloxy)-phenoxy/-propionyl-malonsäurediäthylesters

a/ In einen mit magnetischem Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Calciumchloridrohr versehenen 250 ml Rundkolben werden 100 ml Toluol, 10,1 g Triäthylamin und 33 g 2-/4'-(5''-Trifluormethyl-2''-pyridyloxy)-phenoxy/-propionylsäure eingewogen. Das Reaktionsgemisch wird unter 0°C gekühlt und 10,8 g Äthylchlorformiat werden mit einer solchen Geschwindigkeit tropfenweise zugegeben, daß die Temperatur zwischen —1°C und 0°C bleibt. Die erhaltene Dicke Suspension wird weitere 20 Minuten lang gerührt. Danach wird ein Gemisch von 50 ml Äther und aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Diäthyläthoxymagnesiummalonat so zugegeben, daß die Temperatur 0°C nicht überschreitet. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden lang bei Raumtemperatur

stehengelassen und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden in Form eines viskosen gelben Öls 42 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 90%, $n_D^{20} = 1,4960$.

b/ 18,1 g 2-Chlor-4-trifluormethyl-pyridin und 32,4 g 2-/4'-Hydroxy-phenoxy/-propionyl-malonsäurediäthylester werden in 150 ml Dimethylformamid gelöst worauf das Gemisch nach Zugabe von 13,8 g Kaliumcarbonat bei 60°C 48 Stunden lang gerührt wird. Das Reaktionsgemisch wird filtriert, eingeeengt und der Rückstand auf die im Beispiel 1a/ beschriebene Weise auf einer Silikagelsäure gereinigt. Es werden 30 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 64%.

Beispiel 5—12

Die in der Tabelle I aufgezählten Verbindungen der allgemeinen Formel I werden in analoger Weise zu den Beispielen 1—4 hergestellt.

Tabelle I

Beispiel Nr.	X	Substituenten der allgemeinen Formel I				n	Physikalische Konstante [Fp. (°C)]
		R ¹	R ²	R ³			
5	CH	Cl	H	C ₂ H ₅	0	0	35—38
6	CH	CF ₃	H	C ₂ H ₅	0	0	Öl
7	CH	CF ₃ O	H	C ₂ H ₅	0	0	Öl
8	CH	CF ₃	CH ₃	C ₂ H ₅	0	0	Öl
9	CH	Br	H	C ₂ H ₅	0	0	37—41
10	N	H	H	C ₂ H ₅	0	0	Öl
11	N	Cl	H	C ₂ H ₅	0	0	Öl
12	N	Cl	Cl	C ₂ H ₅	0	0	33—36

Beispiel 13

Herstellung des 4-/4'-(4"-Trifluormethyl-phenoxy)-phenoxy/-2-pentenoyl-malonsäurediäthylesters

Man verfährt wie im Beispiel 4, mit dem Unterschied, daß man 35 g 4'-/4'-(4"-Trifluormethyl-phenoxy)-phenoxy/-2-pentensäure zuerst mit 12 g Pivaloylchlorid und danach mit aus 17,6 g Diäthylmalonat hergestelltem Diäthyläthoxymagnesiummalonat umsetzt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches werden in Form eines viskosen Öls 43 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 87%. Unter Stehenlassen werden bei 52—55°C schmelzende schwachgelbe Kristalle gebildet.

Beispiel 14

Herstellung des 4-/4'-(2",4"-Dichlor-phenoxy)-phenoxy/-2-pentenoyl-malonsäuredimethylesters

Aus 4,6 g Natrium, 26 g Dimethylmalonat und 60 ml Äther wird eine Dimethylnatriummalonatlösung hergestellt, welche unter Rühren einem Gemisch von 37 g 4-/4'-(2",4"-Dichlor-phenoxy)-phenoxy/-2-pentenoyl-chlorid und 50 ml Äther tropfenweise zugegeben wird. Das Reaktionsgemisch wird 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt und auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise aufgearbeitet. Es werden in Form von hellgelben Kristallen 37 g der im Titel genannten Verbindung erhalten, Ausbeute 79%, Fp.: 60—63°C.

Beispiele 15—20

In analoger Weise zu den Beispielen 1—4 und 13—14 werden die folgenden, in der Tabelle II angegebenen Verbindungen der allgemeinen Formel I hergestellt.

Tabelle II

Beispiel Nr.	X	Substituenten der allgemeinen Formel I				n	Physikalische Konstante [Fp. (°C)]
		R ¹	R ²	R ³			
15	CH	Cl	H	C ₂ H ₅	1	1	42—45
16	CH	CF ₃ O	H	C ₂ H ₅	1	1	36—38
17	CH	CN	H	C ₂ H ₅	1	1	Öl
18	N	CF ₃	H	C ₂ H ₅	1	1	Öl
19	CH	CF ₃	Cl	CH ₃ C ₂ H ₅	1	1	Öl

Formulierungsbeispiele

Beispiel 21

0,01% Wirkstoff enthaltende Granalien

Aus 2,3 g Wirkstoff Nr. 1 /technischer Qualität, Reinheit 89%/ und 97,7 g Methylenchlorid wird eine 2%-ige Lösung hergestellt. In einen Wirbelstrommischer des Typs Lödige 20 werden 4000 g eines aus Diatomenerde durch Kalcinieren hergestellten sauren Perlkieselsäureträger eingewogen /durchschnittlicher Teilchendurchmesser 0,5–2 mm/. Auf den körnigen Träger werden durch einen Düsenkopf Tee-Jet 10080 mit einer Geschwindigkeit von 5 g/Min. 20 g eines Wirkstoffgemisches /eine 2% mm/m Lösung/ gesprüht, wobei das Gemisch im Mischer mit einer Drehzahl von 50 Umdrehungen/Min. gerührt wird. Die Granalien des Sorptionstyps werden schliesslich gepackt.

Beispiel 22

95% Wirkstoff enthaltendes sprühbares Pulver

240 g des Wirkstoffes Nr. 2 /Reinheit 97%/ werden in einer mit einem drehenden Stahl versehenen Mühle /des Kaffeemühle Typs/ gemahlen und das Mahlgut wird in einer Reibschale mit 2,5 g einer amorphen Kieselsäure (Cab-O-Sil M5: Träger/ und 7,5 g eines Dispergierungsmittels Nr. 1495 / Natriumsalz des Kondensationsproduktes von sulfoniertem Kresol und Formaldehyd/ vermischt. Die pulverartige Mischung wird in einer Wirbelstrommühle /Alpine JMRS-80/ unter einem Injektorluftdruck von 5 bar und einem Mahlluftdruck von 4,5 bar mit einer Zufuhrgeschwindigkeit von 250 g/Stück gemahlen. Obwohl das so erhaltene Spritzpulver kein separates Netzmittel enthält, ist es gut netzbar. Das maximale Teilchendurchmesser beträgt 20 µm. In einer Spritzbrühe einer Konzentrat von 10 g/l beträgt bei 30°C nach 30 Minuten die Schwebefähigkeit in CIPAC Standard D Wasser 84% und in CIPAC Standard A Wasser 91%.

Beispiel 23

24% Wirkstoff enthaltendes Emulsionskonzentrat

In 400 g Cyclohexanon werden bei 40–45°C 40 g Tween 85 /äthoxyliertes Sorbitantrioleat/ und 30 g Sapogenat T-180 /äthoxylierten Tributylphenon/ als Emulgierungsmittel und 250 g Wirkstoff Nr. 7 /technischer Qualität, Reinheit 96%/ gelöst. Das Auflösen wird durch Rühren gefördert. Nach Beendigung des Auflöserns wird die Wirkstofflösung /Temperatur 40–45°C/ unter starkem Rühren in eine Mischung von 200 g einem Ionenaustausch unterworfenen Wasser und 700 g Äthylenglycol gegossen, wonach das Gemisch langsam auf 15–20°C zurückgekühlt wird. Vor Beendigung des Rührens werden der Emulsion 10 g einen Schaumbekämpfungsmittels /Silicon SRE; eine 30%-ige Emulsion eines Dimethylsilikonöls/ zugegeben und 5 Minuten danach wird das Rühren eingestellt.

Beispiel 24

Biologisches Anwendungsbeispiel

Grassamen und Saatgut der Kulturpflanzen werden in ein Kunststoffgefäß /Grösse 10 × 10 × 10 cm/ in Sand des Donaustromes gesät. Verschiedene Mengen der die Testverbindungen enthaltenden verdünnten emulgierbaren Konzentrate werden auf die Sandoberfläche /pre-emergente Behandlung/ bzw. drei Wochen nach der Aussaat /post-emergente Behandlung/ gesprüht. Die Kunststoffgefässe werden mit der zum normalen Pflanzenwachstum erforderlichen Wassermenge täglich begossen und in einem Gewächshaus gehalten. Die Ergebnisse des Versuches werden nach 4 Wochen mit Hilfe einer Skale zwischen 0 und 10 gewertet: 0 = keine Symptome; 10 = zu 100% infizierte, zerstörte Pflanzen.

Als Referenzverbindungen werden zwei herbizide Handelsprodukte eingesetzt. Dichlofop-methyl /chemische Nomenklatur: Methyl-2-/4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-phenoxy/-propionat/; und Fluazifop butyl /chemische Nomenklatur: Butyl-2-/4-(5-Trifluor-methyl-2-pyridyl-oxy)-phenoxy/-propionat/.

Die Ergebnisse werden in der Tabelle III zusammengefasst. Es geht diesen Angaben hervor, daß die durchschnittliche Wirksamkeit der erfindungsgemäßen neuen Verbindungen gegen grasartige Unkräuter — insbesondere bei pre-emergenten Behandlung — derselben der Vergleichsreferenzsubstanzen klar überlegen ist.

Die Toleranz von verschiedenen Kulturpflanzen gegenüber den erfindungsgemäßen Kompositionen wird nach den in diesem Beispiel beschriebenen Behandlungsmethoden bestimmt. Es geht den Testergebnissen hervor, daß zweikeimblättrige Kulturpflanzen sämtliche erfindungsgemäßen Kompositionen gut vertragen; in den herbiziden Dosen treten überhaupt keine phytotoxische Symptome auf.

Tabelle III

Herbizide Wirksamkeit der Verbindungen der allgemeinen Formel I an verschiedenen Unkräutern und Kulturpflanzen bei pre-emergenter und post-emergenter Behandlung

Test- verb. Nr.	Dose kg/ha Wirkst.	Alopecurus		Lolium perenne		Digitaria sanguifl.		Setaria italica		Echino- chloa c.		Soja- bohnen		Bohnen		Grün- erbsen		Linse	
		pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post
1	0,5	6	8	9	9	9	9	9	10	9	9	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0,5	4	6	6	7	7	8	6	10	6	7	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	8	9	9	9	9	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,5	5	4	6	5	6	6	6	8	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	8	8	9	9	10	10	9	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
4	0,5	8	8	8	9	8	9	10	10	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0,5	8	8	8	9	8	9	10	10	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
6	0,5	5	7	6	8	7	8	7	10	6	8	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	8	9	9	10	9	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0,5	3	4	5	5	6	6	6	8	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	6	7	7	8	8	9	8	10	8	9	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0,5	8	8	8	9	9	10	10	10	9	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0,5	3	3	4	5	4	6	6	8	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	4	6	6	7	8	9	8	10	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0,5	2	2	4	8	5	4	6	8	6	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	4	6	6	8	8	8	8	10	8	8	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0,5	5	6	6	8	6	9	5	10	5	9	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	8	9	8	10	9	10	8	10	8	10	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0,5	8	8	9	9	9	10	9	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
13	0,5	4	6	6	7	7	7	7	9	6	7	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	8	8	8	9	9	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabelle 3 (Fortsetzung)

Test- verb. Nr.	Dose kg/ha Wirks.	Alopecurus myos.		Lolium perenne		Digitaria sanguin.		Setaria italica		Echino- chloa c.		Soja- bohnen		Bohnen		Grün- erbsen		Linse	
		pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post	pre	post
14	0,5	9	9	9	9	9	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
15	0,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
16	0,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
17	0,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Dichloro- methyl	0,5	2	7	3	8	3	8	4	10	5	8	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	4	10	5	10	6	10	7	10	6	10	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluazifop- Butyl	0,5	3	8	4	9	4	9	5	10	5	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	1,5	4	10	6	10	6	10	8	10	8	10	0	0	0	0	0	0	0	0

- Leerseite -